19日本国特許庁

① 特許出願公開

公開特許公報

昭54—36369

50 Int. Cl.2 B 29 F 1/10

3/02

B 29 D

識別記号

62日本分類 25(5) C 1

25(5) J 0

广内整理番号 7636 -4F 7224 - 4F

❸公開 昭和54年(1979) 3月17日

発明の数 1 審査請求 有

(全 15 頁)

ᠪ4シート成形コンパウンド成形品の金型内被覆

21)特

昭53-65862

22出

昭53(1978) 6月2日

優先権主張 ②1977年7月11日③アメリカ国

(US) 30814502

明者

シガデユール・イスフエルド・

アーナソン

アメリカ合衆国ミシガン州フエ ンウイツク・オルムステツド・ ロード7831

⑪出 願 人 ザ・ゼネラル・タイヤ・アンド

・ラバー・カンパニー アメリカ合衆国オハイオ州アク

ロン・ゼネラルストリート1

⑫代 理 人 弁理士 佐々井弥太郎 外1名

≱#I

1. 発明の名称

シート成形コンパウンド成形品の金型内 被模

2. 特許請求の範囲

- 1. シートモールデングコンパウンドからつく られる1つの部分が変形しない程充分側直な 状態に形成され硬化された後、密閉条件に金 型を保持したがら2つの金型の半分を分離す ることによつて形成される空間中に被模組成 物を射出することによつて前配の部分を破機 する方法に於いて、低収稲性添加物とポリエ ポキサイド樹脂と不飽和モノカルポン酸との 反応によつて形成されたビニールエステル树 脂の混合物からたる被優組成物を射出すると とからなる改良方法。
- 2. ポリエポキシド樹脂が化合物

$$H \circ \bigcirc \bigcirc \bigcirc - \begin{matrix} c & E^2 \\ \downarrow & - \\ c & - \end{matrix} \bigcirc O H$$

のジグリシジルエーテルである、特許請求の 範囲第1項の方法。

- 3. 低収縮添加物がポリビニルアセテートである る、特許請求の範囲第1項の方法。
- 4. 低収縮添加物が不飽和ゴムポリジェンであ つて、少たくとも15,000の分子量をもち、ま た重合された形態の中に少なくとも30重盤の の共役ジェン単世体と0ないし約70%の別の 少なくとも一つの共重合できる単量体を含有 し、またグラム当り約 0.3 ないし 1.2 デシリ ットルの固有粘度をもつている、特許請求の 範囲第1項の方法。
- 5. 低収縮添加物がポリメチルメタクリレート、 ポリエチレン及びポリスチレンからをる群か ら遺ばれる、特許請求の範囲第1項の組成物。
- 6. 被覆組成物中に伝導性充填削が存在する、 特許請求の範囲第1項の組成物。

3. 希明の詳細な説明

本発明は、シートモールデイングコンパウンド (Suc) でできた成形品に被擬を適用するための金型内被優方法に関する。

SMC は大型の剛性の部分の大谷量成形に広くくと問される。その使用を助けている要因は SMC の急速値化性と容易な流動性、大きな強度と剛直さ、清ちかさ、低収縮性、寸法の安定性、及び比較的低コストであることであった。しかし自動車の外面部品用に表面の品質を尚もつと改良することが大きな要請となつている。

することが普通である。

ほかのやり方では、基質の欠陥を隠すために部品上にグルコートを成形することであつた。原則として、これは、仕込みを成形する前に熱い金型を被獲することか(合衆国特許第3.940.468号を参照)あるいは予め成形された部品の上にグルコートを成形する(日本特許出額34210/62を参照)ととにより行なわれる。

るだいぶ前に、海い部分が先に硬化されてしまう! からである。

記載された問題を克服するこれに関する一つの方法は、グルコートの代わりに樹脂を含要させた 箔を使うことだつた。もう一つの方法はタイコートとしての役目をもち、その相対する両側へ初めに SMC が、次にグルコートが付くことの出来る含及しない箔を使うことであつた。

両方法の若しい利点は、印刷模様を付けた表面が得られることだ。しかし、多くの平らでない制品では箔が折りたたまれたり製けたりするため、 有用性が限定される。

もう一つの方法は、2成分グルコートを使用してインシアナートの反応性を通してグルコートを 芸質へ結合させることだつた。この二部分の系は 混合を制御する必要がある。英国特許第1.457.935 号を参照。

上の難点にかんがみ、硬化された BMC 部品の上に成形できて、しかもそれに接着するような液体 組成物が埃求された。この研究の結果、 SMC 部品 上に成形できる破穫剤が発見された。使用される。被覆方法は BMC 部品を慣用の方法で圧縮成形し、金型の半分どうしを分離し、金型の下半分の上面の上端の下に伸びる金型の上側に密閉を保持される。次にグルコートを制出し、金型を閉じて被獲剤を流動、硬化で反応成分の混合を必要では射出時又はその直前に反応成分の混合を必要としない。本発明の被獲剤はまた、後週間はできる。

先行技術の被優組成物の欠点をもたずに、自動車製造業者が超んでいる物理性状をもつた被優別を得るには、概してビニル単量体軽媒中の二成分混合物が必要である。

第一成分はビニルエステル機能である。第二成分は、ビニルエステル機能と混和性がない材料である。低収縮添加物として普通に使われる材料は、この必要条件に合う。低収縮添加物は被援の引援り強度を弱めるため、これを一片として引つ張る

特閱昭54-36369 (3)

ことも、力を伝達することもできないと考えられている。ビニルエステル樹脂 100 部に基づいて、低収縮微加物は10~50部、好ましくは20~40 重性部の水準で存在する。ビニルエステルと低収縮然加物の両方とも、通常はスチレンに軽解される。ビニルエステル樹脂は一般に浸透同じ組合のポ

リエポキシド街脂と、(-COCH2 CHCH2O- の結合が OH

0

形成されて、生する樹脂が薫合できる不飽和末端 塞をもつ場合の)不飽和モノカルボン 酸とを反応 させることによつてつくられる。例えば、 2 当世 のメタクリル酸を 2 当様のポリエポキシド樹脂と 反応させると、ビニルエステル樹脂がつくられる。

の合衆国特許第3,367,992号に記載されている。 との場合、ヒドロキシアルキルアクリレート又は メタクリレートのジカルボン酸半エステルをポリ エボキシド樹脂と反応させる。合衆国特許第 3,066,112号と第3,179,623号でポーエン(Bowen)

ビニルエステル樹脂はペアデン (Bearden) へ

て分類される。ビニルエステル樹脂の製造は上の 特許に十分に明らかにされている。

そのほか、ビニルエステル樹脂の定義には、エステル樹脂の定義には、エステル樹脂を作用によつルボン酸基との相互作用によつルボン酸をといる第二級と下ロキシル基が無水が破革をついる。といるようた破胎をもさめるように対しているかがない。これらの材料の製造はジャーニガン(Jernigan)への合衆国特許第3.466.259 号に記載されたものとの様な種々の題和及び本地のとのはない。対エステル樹脂をつくるのに有用なものとし知识されたものと同様な種々の題和及び本物約0.1 にいから各にドロキシルをの当量当り無水物約0.1 をルから各にドロキシルと反応するのに十分の反応によいの割合で使用してよい。約25~150 にのもまでの適当であり、反応中の重合を防ぐためよく知られたビニル重合抑制の任意のものを加えてよい。

簡単に言えば、本発明のビニルエステル被脂の 製造には既知ポリエポキシド類の任意のものを使 用してよい。有用なポリエポキシド類は、分子当 は、アクリル酸やメタクリル酸のによりのピールとまた、クリル酸のがカーエンはまたをリカルののカーカーのでは、アクリカルのでは、アクリカルのでは、アクリカルのでは、アクリカルができた。カーカーができた。カーカーができた。カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーののののでは、カーカーのののでは、アクリカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーができたが、カーカーののののでは、カーカーのののでは、カーカーのののでは、カーカーのののでは、カーカーののでは、カーカーののでは、カーカーのののでは、カーカーののでは、カーカーののでは、カーカーのでは、カーカーののでは、カーカーののでは、カーカーののでは、カーカーののでは、カールののでは、カールののでは、カールのでは、カールののでは、カール

してもよい。特徴的左結合 -COCH2 CH CH20- を含み 0H

末端の重合できる不飽和基を含有する上記の樹脂 類のすべては、ことではビニルエステル樹脂とし

り1個より多いオキシラン基を含有する限りにおいて多価アルコール類と多価フェノール類のクリシシルボリエーテル類、テトラプロモビスフェノール A に基づく離燃性エポキシ樹脂、エポキシーとが強又は乾性油酸、エポキシ化シオレフィン、エポキシ化シ不飽和酸、エステル並びにエポキシド化は飽和ポリエステルカである。ポリエポキシド強は単量体でも再合体でもよい。

好きしいポリエポキシド類は、エポキシルコール り約150~2,000の分子はをもつ多価アルコテル 須 である。これらのポリエポキシド類は、普通には エピハロクリンシスはが、普通にはリンマはがリセロールシャムははいった。 といりとも約2 モルを多価アルコール 又はゲンのフェノール1 モルなの 古性アルカリと 反応で と結びつくのに十分を始の 古性アルカリと 反応させてつくられる。生成物は分子当り1 個より多い エポキシド落、すなわら1より大きい1、2 - エポキシドが、すなわら1より大きい1、2 - エポキシ当場の存在によつて特徴づけられる。 不飽和モノカルボン酸類はアクリル酸、メタクリル酸、ハロゲン化アクリル酸又はメタクリル酸、低度酸等及びそれらの混合物、並びに合衆国特許第3.367.992号に配敷されているようにヒドロキシアルキル基が好ましくは2~6個の炭素原子をもつ場合のジカルボン酸のヒドロキンアルキルアクリレート又はメタクリレート半エステル類を包含する。

ピニルエステル樹脂を変性するのに有用なジカルボン酸無水物は無水マレイン酸、無水シトラコン酸、種々の健操無水マレイン酸等、並びに無水フタル酸、無水クロレンデイックアシッド(ヘキサクロロエンドメチレンテトラヒドロフタル酸)、無水テトラブロモフタル酸等のような権々の。値和無水物を包含する。

様々の共電合できる単量体が利用でき、適当であり、アルケニル芳香族単量体類、アクリル酸とメタクリル酸のアルギ/ステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、アクリル酸等、及び

:4

C & H 2 & - 2 0 ,

(式中αは3~10の整数、好ましくは3~6)をもつ不飽和モノカルポン酸類である。上の範囲内に入る版の例は次のものである。 アクリル 駅、メタクリル酸、クロトン酸、インクロトン酸、ビニル作版、チグリン酸、ヘキセン 厳等。

- (2) 上の(1)で述べたような共重合できるカルポン酸にポリ酢酸ビニルを反応させて、プロック共 重合体又はグラフト共富合体をつくる。
- (3) もともとあつた全エステル基の数に基づいて被して20多の最大値までポリ酢酸ビニルを部分的に加水分解し、またすでに本明細智で述べたように多カルポン酸又はその無水物で水酸基を部分又は全体的にエステル化する。
- (4) 許級ビニルはホモポリマーであることが好きしい。本発明の組成物を処方するには、ビニルエステル樹脂を架橋して熱硬化性生成物にする役

それらの混合物を包含する。好きしいものはスチレン、αーメチルスチレン、ビニルトルエンのようなアルケニル芳香族単量体類、τープチルスチレン等のようなアルギル世換スチレン強、クロロスチレン、ジクロロスチレン等のようたハロゲン健使スチレン類である。

好ましいは収縮添加物又はフイルム弱化添加物はポリ酢酸ビニルである。ポリ酢酸ビニル共進合体も使用できる。

本発明の目的に適した酢酸ビニルの熱可競性重合体は、分子: 平均 0 ないし約 10 個、及び好きしくは平均 0 ないし約 3 個のカルボキシル 基を含有する。重量基盤で適当な熱可塑性進合体は 0 ないし約 5 重量 5 、好きしくは約 0 ないし約 2 重量 5 の一緒にした「カルボキシル」化合物を含有する。とれらの連合体は、すべてこの技術に知られた幾つかの方法で、次のようにつくることができる。

(1) 共重合できるカルポン酸で酢酸ビニルを重合させて分子当り平均少なくとも1個のカルボキ

目をする ad 合できるエチレン 性不飽和モノマーを 酢酸 ビニルのポリマーに 強和するのが慣用的であ る。 ビニル単値体は式

$CH_2 = CH - R$

「式甲Rはビニル基と共役関係にある不 純和尿素 一炭素、炭素一酸素、 又は炭素一酸素 蓋をもつ 蓋 である。ビニル 進と共役関係にある このよう な不 随和をもつ蓋はアリール、ケトン、複素線、ニト リル、カルバルコキシ、カルボキシ及びアミドで ある。

特定的なビニル単独体は次のものを包含する。 Rがアリールの場合には、スチレン:クロロス チレン、 Pーヨードスチレン、 ローフルオロスチ レン、 ジクロロスチレン等のようなハログンス チレン: Pーメチルスチレン、 Pーエチルスチレ ン、 ○一県三プチルスチレン 好のようなアルキル 置換スチレン類; Pーエトキシスチレン の ロポキシスチレン 及びアリーロキン値換スチレン 類。

特開昭54-36369(5)

Rがケトン性の場合には、エチルピニルケトン(n-プロピルビニルケトン、フエニルビニルケトン等。

R が 仮落 猿の 場合には、 ビニルビリジン、 ビニルキノリン、 ビニルピロール、ビニルカルバゾール、ビニルチオフエン等。

ミがニトリルの場合には、アクリロニトリル等。 Rがアミドの場合には、アクリルアミド、ピン クロヘプチルアクリルアミド、ジアセトンアクリ ルアミド等。

Rがカルポキシの場合には、アクリル股等。

Rがカルバルコキシの場合には、メチルアクリレート、プチルアクリレート、オクナルアクリレート、ラウリルアクリレート、シクコヘキシルアクリレート、フエニルアクリレート、ペンジルアクリレート等。

また、ジアリルフタレート等も通している。

エチレン性不飽和単量体質も広範囲に変わりうる。例えば単低体は、単量体とポリ酢酸ビニルの合計盤に基づいて約10ないし約60重量もの遺で使

用できる。単量体とポリ酢酸ビニルの合計 並に基づいて約20 たいし約50 重量 多のエチレン性 不飽和単量体を使用するのが好ましい。他の 仏収 縮添 加物とビニルエステル樹脂用の 辞疾として同 じ 通にはビニルエステル樹脂 100 部に基づいて 50~400部、好ましくは 100~200部の 水準で存在する。ビニルエステルの不飽和の当量当り 1~3 当量のビニル単量体が存在するのが好ましい。

その他の好きしい低収縮添加物はポリジエンのようを含む。ポリジエンゴムでは、ブタジエンのようを共役ジェン単量体のホモボリマーとコーポリマーを含めることが意図されている。更にこの定義内には、少なくとも約30重量 5 のジエン単量体を含み、残りがステレン又はアクリロニトリルのようを他の少なくとも一つの共重合できる単量体からなる重合体を包含することが意図されている。 またこれは市販されているか、又は既知直合法によって容易につくられる広範囲のランダム:グラフト及びブロック重合体を含めることが意図され

ている。

30 重量 男ほどの少ないジェン単量体をもつポリシェンゴムは本発明によつて改良をもたらすけれども、ジェン単量体が重合体の少なくとも約40 男を構成する時に、よりすぐれた被優性状が見い出され、この水準以上の重合体が本発明にとつて好ましい。

共役シエン単量体はブタジエン、イソブレン、 クロロブレン、その種々のハロ及び低級アルキル 置換誘導体類、並びにこれに領する単量体を包含 する。ジエン単量体類の混合物は、ある望ましい 性状をポリジエンゴムに付与するためにしばし 用いられる。ポリブタジエンが好ましいポリジエ ンである。

とのジェン単量体類と共に有用な共電合できる 単量体はアクリロニトリル、メタクリロニトリル 等のようなニトリル単量体類、スチレン、αーメ チルスチレン、ピニルトルエンのようなアルケニ ル芳香族単量体類、クロロスチレン又はモーブチ ルスチレンのようなハロ及びアルキル憧換スチレ ン類を包含する。好ましい共重合体はスチレンー ブタジェン共重合体類、及び特にそのブロック共 重合体を含む。

本発明の不飽和ポリジェンゴムは種々の周知の手順によつてつくられ、また本発明はこのゴムの利用に関するものであつてその製造に関するものではないから、その詳細な説明は必要でない。「エンサイクロペデイア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー」(Pncyclopedia of Polymer Science and Technology)第2巻、インターサイエンス・パブリッシャーズ、1965年、の中のダブリュー・サルッマン(W.Saltman)によるブダジェン重合体と共重合体に関する章など、このような製造法について参照できる多くの教科書や特許が容易に入手できる。

好ましいポリジエンゴムは約 0.3 たいし 1.2 デンリットル/9 の固有粘度又は少たくとも約 15,000~20,000の分子量をもつている。

複優性状の改良はポリジエンゴムの分子量に関係しているように思われる。その結果、分子量の

より高いポリジェンゴムを最低機度で使用する時には、より低い分子量のものより大きな改良を示す。 従つて、少なくとも約 0.5 dl/9 の粘度をもつポリジエンゴムを使用するのが好ましい。

有利なこととしては、系が樹脂とゴム 100 部当り粘土等のような不活性充填削の少なくとも約 15 部を含有するならば、粘度範囲を約 2 dl/9 まで拡大できることがわかつた。このことは、普通には射候性等のようなある性状を付与するため及び経済性の理由から熱硬化性樹脂系がこのような充填削と一緒に処方されるため、特に有意義である。

固有粘度は次のように定義される。

 $\eta inh = (2.303 \log_{10} \eta r)/(C)$

ととで カエ = (カ/カ)であり、また

7 = 落葉の時間

7 = トルエン 100 ml 当り重合体 0.159 の客核に対する時間

C = 濃度

粘度単位はデシリットル/グラムである。 使用できるその他の低収縮添加物は、ポリメチ

又はやや過剰量にある。多価アルコールの過剰量は20~50 まを越えることはほとんどなく、普通には約2~10 まである。

本発明のグルコート組成物は、酢酸ビニルとの 関連で上に述べたものなどのビニル単量体中に格 解又は懸濁させる。ビニル単量体は、ビニルエス テル 100 重量部に基づいて10~200 部、好ましく ルメタクリレート、ポリエチレン及びポリスチレンを包含する。

ビニルエステル樹脂の外、不飽和ポリエステル 樹脂が任意に存在しりる。ポリエステルはビニル エステル樹脂の0~100重量部の水準で存在する。

概して、適したポリエステルの製造では、マレイン酸、フマール酸、イタコン酸等のようたエチレン性不飽和ジカルポン酸は、約1,000~8,000又はそのあたりの分子最をもつアルキレングリコールで内部エステル化される。フタル酸、イソフタル酸、テトラブル化される。フタル酸、イソフタル酸、テトラブレン酸、とはく酸等のようなエチレン性不飽和シカルポン酸のモル当り0.25 ないし15モルほどもシカルポン酸のモル当り0.25 ないし15モルほどはであれる。適当な酸無水物は、これらが存在する時には使用してより。

ポリエステルのグリコール又は多価アルコール 成分は、酸類の合針に関して普通には化学量論性

は50~150部の水準で存在しうる。

普通の乳化剤、禁止剤及び充填剤も存在しうる。 上の材料の完全な開示には、合衆国等許第 3.466.259号、第3.548.030号、第3.564.074号、 第3.674.893号、第3.836.600号、及び第 3.683.045号を参照。

本発明の実施に金型内被優用基質として用いられる好ましい SMC は、ビニルエステル、イソフタル及びプロピレングリコールフマレートポリエステル米に基づくものである。

SMC を圧縮成型するのに適したクロームメッキの割断端部の金型は、金型内で被優される部品を適切に収容し且つ離必型する。普通には、ブレスが開いている時に委面が均等に分れるようを金型を使用する。更に、被優の厚さは基質表面の仮きを使用する。更に、被優の厚さは基質表面の仮きをの出角度によつて変わる。部品表面に垂直に測定された時の被優に対して利用しうる金型開口部が抜き勾配角度のサインと共に変化するため、これが

· 当本//字。 ————! 起る。

初めに述べたように、被覆を適用するのにとれ まで用いられた主な方法は、金型の両半分をわず かに分離し、 EMC 部品へ射出してから再び金型を 閉じるととである。との方法で剪断端部(喰切り 刃)の設計により常に液体密閉部を形成すること ができる。

0.5 輯ほどの厚い被徴を与える仕込み重量を使 用したが、城して平均0.07ないし 0.10 ■ の被優 で不透明さと完全な被覆を与えるのに十分だつた。 音通の BMC 部品の厚さは平均 2.5 離たので、典型 的な被模は SMC の9当り約V.03ないし0.059の被 後を要した。しばしば高圧射出で形成される単一 のプール又は片である被覆用仕込みの単なる配置 は普通には完全な被覆を与えた。 140 たいし 160 での金型温度は満足な被覆を与えた。 150 Cで10 ~30秒の最少硬化時間を使用したが、早すぎるグ ル化と生ずる不完全な被獲を防ぐために、時には もつと遅い硬化速度さえも必要であつた。

期待されるように、これより高い成形圧力は勾

れが示すように、成分選択と生する被優性状には 相当な触通性がある。

以下の実施例では、明細書及び特許請求の範囲 の他の部分と同様、部と百分率は他に特定されて いなければ重度による。

突施例 1

ローム・アンド・ハース社の原準的を不飽和ポ リエステル基盤のシートモールデイングコンパウ ンドを使用して、1976年型オルズモービルのグリ ルを成形した。部品をプレス内で 150 ℃の金型温 度で 1.5 分間硬化させた。金型の喰切り刃で密閉 を保持したがら、金型の上半分を10 **特ち上げた。 金型の上部表面に位置を定められた冷却された射 出ノズルから次のグルコート組成物を3秒間射出 した。 枝獲を 0.5 分間硬化させた。 厚さ0.13 mの 被獎は被獲組成物80ヶを使用して形成された。

使用の被憶組成物は次の処方をもつていた。

分

部

多中にかけるアクリル酸とピスフエノー ジグリシジルエーテルとの共重合体66をである と考えられる)

400

配のより急な抜き勾配のより低い表面をいつそう よく被覆した。しかし、基本の BMC 部品を成形す るのに必要な典型的な圧力は、概して完全な被機

を与えるのに適していた。

ゲルコートの主目的は、ポイドを満たし、ひけ を減らし、 SMC の注文成形業者が現在一般に用い ているプライマーーシーラーの代替品として役立 つととにある。

金型内で被覆された部品は、フォード社のクロ スハッチ試験を除き、通常用いられる自動車試験 によつて満足できるように見えた。耐候性につい ては結果はまだ不完全である。グラヴエロメータ - の値は特に良好であり、基質から金型内被複の 分離は全くたく、金型内被覆からのペンキの分離 もほとんどなかつた。

ほとんどの研究は下塗り操作の代替を目指した ものであるが、少たくとも隠骸力に與する限り、 上塗りとして選しているように見える被獲も行な つた。また、適当なコークス類を含めることによ り、良好な電気伝導性をもつ被覆も行をつた。と

スチレン ²⁾ 60ま中に裕解された幾分のカルポキ	
シル基を含有する40多ポリ酢酸ビニル	120
CaCOs 充填剤	450
第三プチルバーオクトエート	5
スチレン中のパラペンゾキノン 箆和唇液 (抑制剤)	0.6

ジアルキルホスフエート³⁾(離型剤)

1) & p ID 9013.01

- 2) ユニオンカーバイド LP 40
- 3) セラック NE デュ ポン

次のクライスラー試験手順を使用して、被整グ りルを試験して、次の結果を得た。

4.2

LP 463PD-15-01接着性及び製性については必 要を試験に合格。基質や被視からの塗膜の分離な し。この試験は被覆に刻み目を付けてから特殊な 接着テープを張り付け、とのテープをはがすとい りものである。

LP 463 PD - 9 - 01 展離が起つている位度に対 する抵抗性試験は必要を試験に合格。凝縮が起つ ている湿度によるふくれ発生や接着力の損失なし。

特開昭54-36369(8)

この試験は49℃で湿度 100 もの環境中に 250 時間 部品を入れておくことを含む。

15

LP 463PD- 22-01 産装表面のサイクル試験は必要な試験に合格。方法Ⅱ。ふくれ、機割れ、亀穀、チッピング。接着力損失、 」是を、又は表面に有害なその他の作用はない。この試験は15回の加熱と冷却サイクルをくり返すことを含む。

被復グリルを SAB J 400 グラヴエロメーター試験にもかけて、次の結果を得た。この試験は、
- 18 ℃で 483 kPa の空気圧で推進される砂礫を部品にぶつけることによつて行なり。

チップ抵抗(グラヴエロメーター)

必要を試験に合格 - 4 B 以下の等級は不合格。 ユニオンカーバイド、アッシュランド及びローム・アンド・ハース各社の処方に基づく SMC 基質



実施例2

て試験する。

奖施例3 a

次の成分を使用してゲルコート 組成物を処方した。

の被優に実施例1の組成物を使用し、同じく良好 な結果を得た。認容できる生成物を保持しながら、

基質硬化時間を90秒から 6 分まで変えるととができる。被獲された基質には、 2.3 平方メートルの

上部装面積をもつオルズモービル(Oldsmobile)

LP40の代わりにLP100 を使用した以外は、実施

例1をくり返した。 CaCOa の代わりに長石を使用

し、光安定剤及び紫外級吸収剤1多を添加した。

LP100 は LP40 と 基本的に 同じ組成をもつが、 着色

性がよくなる。平らなパネル金型を使用し、つく

つたパネルを工場の盛根の上で日光の影響につい

のフードも含まれており、結果も良かつた。



265

ステレン44部中に容解された剛性ピニルエステ1) ル樹脂 66駅(アクリル改及びピスフエノールA1) アセテートのジグリシジルエーテルの共重合体) 110

然可塑性スチレン - ブタジエン共重合体 (ダウから購入) 44.4 スチレン単音体 79.6

第三プチルバーペンゾエート 2

第三プ ドルパーオクトエート 2

ジアルキルホスフエート (ZBLEC UN) デュ ポン雄型剤 1.375

長石(無水珪咳ナトリウム、カリウム、アルミ ニウム)5 5 № 8 8 5 K

慣用のローム・アンド・ハース社の SMC から 2.3 平方メートルの上部機面積をもつオルズモービル用フード一組 12 個を成形し、上の処方 別で被 摂した。 ゲルコートに先だつてフードは約 4 分間 硬化された。 ゲルコートを約 30 秒間 硬化させた。 被後してないフードにあつた 最面の 欠陥のほとんどは、被優によつて正された。 被機は基質に対す

る良好な接着力をもたず、他の慣用の BMC 基質に 対してはいつそう劣つた接着力を示した。

基質硬化時間の接着力に対する影響を決定する ため、被覆適用前に45秒、1分、1.5分、及び 3.5分の蒸質硬化時間を使用した。基質は成形さ れたシートであつた。被複の硬化時間は3.5分で あり、すべての場合に300下の金型温度を用いた。 差質硬化時間45秒、1分、及び1.5分では接着は 非常によく、3.5分では劣つていた。

実施例3 b

長石の代わりに炭酸カルシウムを使用し、実施 例3aで得られたものと同じ結果を得た。

実施例 4

本発明の実施に用いられる伝導性被殺超成物は次の処方をもつている。

	2 0	#3
スチレン甲のピニルエステル協能 ¹⁾		
(44%ステレン中のアクリル酸と		
ピスフエノールAのジクリシジル		
エーテルとの共復合体66まである と考えられる)	400	400
と考えりれる!	40 0	400

特開昭54-36369 (9)

盗装することもできる。

伝導性充規則は、伝導性を付与するのに有効な 少量から、ビニルエステル樹脂 100 部当り 300 部 の水準まで存在しりる。

計算はすべてビニルエステルのみを含めており、 いわゆるビニルエステル樹脂中に存在する単途体 のスチレンを含んでいない。

出頭人 ザ ゼネラルタイヤ アンド ラバー カンバニー

代理人 弁理士 佐 4 井 彌 太 郎



60 \$ スチレン2) 中に啓解された40 まポリ酢酸 ピニル 120 120 石油コークス(微粉砕) 480 600 コークコークス(微粉砕) 600 第三プチルパーオクトエート 6 スチレン中のパラペンゾキノン飽 和格液(抑制剂) 0~0.8 0~0.8 0-40 0~40 ジアルキルホスフエート³⁾ (離型剤)

- 1) * + XD 9013.01
- 2) ユニオンカーバイド LP 40
- 3) ゼラック NE デュポン

組成物の一動とグル化時間を調節するため、禁止別とステレン水準を変えている。級して大型部品はより長い流動時間をもつている。上に概略を述べた被覆組成物は良好な電気伝導性をもつている。 準飢性装面のため、 屋根部品にクロームメッキが可能となり、 否筮に熱がこもるのを防げる。フードの伝導性を面は静的電波の干渉を減少する。ボディ全体を電気伝導性にして、これを静電的に

収入 取紙

手統補正書

昭和 53年 10月 9 日

 特許庁長官
 歳
 谷
 善
 上
 股

 (特許庁審主官
 股)

1 事件の表示

昭和 53年特許額第 65862 号

2 発明の名称 シ**・ト成形** コンパウンド成形品 の 金型内被費

3 補正をする者

亦件との関係 出願人

住 所 アメリカ合衆国 オハイオ州 アクロン ゼネラルストリー・ 1

氏名 ザ ゼネラル タイヤ アンド ラパー ® カンパニー

・ 貞秀希

4 代 班 人

住 所 〒160 東京都新宿区新宿2丁目8番1号 新宿セブンビル608号室

(6601)氏名 弁理士 佐々井彌太郎 (電話354—1285代≈6)。

5 補正命令の日付

6 補正により地加する発明の数

8 雑正の内容

(1) 特許請求の範囲を下配に補正する。

2. ポリエポキシド権脂が化合物

$$HO\bigcirc$$
 $\begin{vmatrix} CH_1 \\ O \\ CH_2 \end{vmatrix}$ \bigcirc CH

○ジグリシジルエ - テルである、特許請求○ 範囲第1項の方法。

3. 低収縮添加物がポリビニルアセテートである、特許請求の範囲第1項の方法。

Œ

特開昭54-36369(10)

0.01 m乃至 0.4 mの粒子長さをもつシリケー

ト充填材が存在する、特許請求の範囲第1項

4. 低収縮添加物が不飽和ゴムポリジェンであって、少なくとも 15,000 の分子量をもち、また低合された形態の中に少なくとも 30 重量 5 の共役ジェン単量体と 0 ないし約 70 5 の別の少なくとも一つの共重合できる単量体を含有し、またグラム当り約 0.3 ないし 1.2 デシリットルの固有粘度をもつている、特許

5. 低収縮添加物がポリメチルメタクリレート、 ポリエチレン及びポリスチレンからなる群か ら選ばれる、特許請求の範囲第1項の組成物。

請求の節囲第1項の方法。

- 被覆組成物中に伝導性充填剤が存在する、 特許請求の範囲第1項の組成物。
- 7. 被覆組成物がシート状構造を有するシリケ - ト充填材を含む特許請求の範囲第1項の方 法。
- 8. 被覆組成物中に 0.001 mm 乃至 0.4 mm の粒子 長さと 4 の最低級 機比をもつシリケート充填 材が存在する、特許請求の範囲第 1 項の方法。
- 9. 被覆組成物中に 10 乃至 10.000 の裁模比と

1

の方法。】

(2) 発明の群細な説明の楽

(4) 4頁11行

「受けていない」を「受けていないようにみ える」に訂正する。

- (ロ) 5 頁下から 8 行及び 7 行「ゲルコート」を「型内コート」に訂正する。
- の 5 頁下から5~4 行 「英国特許・・・・を参照。」を『合衆国特許 第 4,081,578 号を参照。又との特許は型内コ

- ティング組成物中に滑石(タルク)の使用 を開示している。』に訂正する。

(二) 6頁6行

「次にゲルコートを射出し、」を『型内被覆 物を次に射出し』に訂正する。

场 6 頁 11 行

「適用できる。」を「適用でき、かつ許容し 得るクロスハッチ(cross batch)接着が得 られる。」に訂正する。

(A) 6 頁下から7 行 「二成分」の後に『桎胎』を加入する。 (ト) 6 頁下から 6 行

「必要である。」を「必要であり、 板状構造をもつた充填材が使用される。」 に訂正する。

街 6 頁下から 6 行と 5 行の間に次の文章を加入する。

板状構造をもつシリカやシリケートは、カ

特開昭54-36369(11)

- クーオスマ - 化学技術の百科辞典(Kirk - Othmer , Encyclopedia of Chemical Technology) 第 2 版、 18 巻 49 頁(Interscience Publishers , New York , NY (1969)) に記載されている。

カナダのタルクはシ・トモ・ルディングコンパゥンドの樹脂成分を浸透吸収する傾向が 一層小さいので好ましいタルクである。より 堅固な被覆にはマイカ充填材が好ましい。』

(ツ) 6 頁下から5 行

「第一成分」を『第一樹脂成分』に訂正する。

囟 6 頁最下行

「引つ張る」を「引つ張りはなす」に訂正す

Ø 15 頁下から3 行

「エチレン性不飽和・・・・・」の前に『使用する』を加入する。

- (以 21 頁 2 行
 - 「20~50%」を「20~25%」に訂正する。
- (バ) 22頁6行と7行の間に改文を加入する。 『しかし通常の充填材が普通の充填材配合量の50%以下からなり、かつ本発明の充填材は大部分又は全部の充填材含有量が板状構造をもつものからなつていることが好ましい。』
- (ツ) 22頁8~9行

「イソフタル」の後に『飯』を加入する。

(A) 23 頁 4 行

「SMC 部品」の後に「上の高い抜き勾配によって形成された領域」を加入する。

(対 23 頁 7 行と 8 行の間に次文を加入する。 「被覆物を射出するために見出された最良の 仕方は、ノズルの第口を通してピン突起を有 する射出ノズルの使用による。 閉鎖位置にお いてはピンの未解は内部金型面の小部分を形 (2) 7 頁 5 行と 6 行の 配に 次文を 加入する。 『又 低収 始添 加 物 は 型 内 被 覆 物 が 破 化 中 に 受ける 収 縮 を 低下する。 』

⑦ 7 頁下から7 行と6 行の間に次文を加入する。

「好ましいビニルエステル樹脂は一分子当り 平均 0 乃至 1 の遊離カルボキシル基を含有す るものである。遊離カルボキシル基とはカル ポン酸基又は負の荷配を持つイオン化された カルボキシル基のことである。」

切 11 頁 11 ~ 12 行

(カ) 11 頁 15 行

る。

「不飽和酸無水物」を「飽和酸無水物」に訂正する。

(3) 14 頁 6 行

成する。開放位置ではピンは金型から引き戻されてノズル中に開口を形成し、金型内に被覆材料が射出されることを許容する。ピンは 防鉄位置で金型の壁と常に平滑な装配を形成 するように廻転に対して安定化される。ノズ ルは金型から熱的に絶縁され水冷される。」

(ラ) 24 頁 9 行 ~ 20 行

研究がとりわけ下塗り作業の取りかえにあったのだが、或る物合には必要な試験に合格するためまだ下塗りが必要である。又隠歌力に関する限り額料仕上塗りとして下塗りとして又はペンキ塗りとして適している様な被登むがつくられた。

特昭昭54-36369(12)

又一貫した再現性は要問視されるが、板状 構造をもつグラファイトの含有によつて、良 好な電導性と接着性をもつ被覆がつくられた。」 (A) 32頁7行の後に下記実施例を追加する。

『寒施例 5

1973 年型オールズモビルの格子型関ロバネルが、ローム アンド ハースの標準的不飽和ポリエステル基盤のシートモールディングコンパウンドを使用して成形された。

使用されたプレスはペンシルパニア州 エリーのエリー プレス(Erie Press)によりつくられたもので 68.95 KPa の圧(1,000 PSi)が使用された。いろいろな製作所でつくられたプレスは、すべて自動ガス抜き誤節器をもつているか又はこれが加えられ待た。

プレスの自動脱ガスサイクルは、部品を成形し、金型を開いて金型内被覆物を射出し、この部品を被覆する様適当な圧力で再閉鎖に必要な順序を関節する様作動せしめられた。部品が成形され外観はすぐれていた。これらは

じ順序を繰り返した。これは剪断かとの部分が開いていると同じ様に広いものである時仕込度社と仕込位値の変動と共に必要とするはなす力が変動し得るし又変動するであろうから理解できる。

この構成によつて、予備酸化圧と硬化圧はポスとリブ上のひけをかくすため造つていた。 成形硬化圧は部品のひび割れ傾向を減少させ る様予機硬化トン数より小さく前方端の面積 当り78740 kg (前方端の面積当り100 トン) に減少せしめられた。

エー2からの界面信号が射出機を作動するために使われ、エー3からの別の信号はそれを停止するために使用される。これは射出松に対する別々のタイマーの必要性を除く。射出の間金型の剪断端でシールが保持された。下間の金型内被獲組成物は、金型の分離面の間に位置を定められた冷射出ノズルを経て分離面に平行に射出したものである。

使用された被覆組成物は次の処方であつた。

試験されすべてテスト運転に合格した。

被覆物はクロスハッチ接着が試験されなか つた位厚かつた。 被覆物は 2.2 mmの厚さであ つた。成形触序は下配の通りであつた。

プレスに設置した4個のタイマーがすべて使用された。タイマーキ1(エー1)は予備硬化タイマーであり、2%分に設定され、部品を成形し硬化した。硬化時間が駐過したた時プレスがトン数を実現する時エー2が油に設定し、1%移に設定し、これが金型を13 mmに関く。次に金型内被積材料が射出機上のタイマーで射台13秒に設定された。エー3でとの場合13秒に設定された。エー3では低下して関連された。世力は元一つで被覆を硬化するため時間を調整して切られた。

この全順序は部品の成形と被覆に極めてよ く作動し、時たまどちらかへ 3 mm離れる様に 見える 2 - 2 以外は、プレスは毎回正確に同

<u>المثانية</u>	
成 分	<u> </u>
スチレン中のビニルエステル樹脂 ⁽¹⁾	200
(44 %のスチレン中のアクリル酸 とピスフエノ・ル▲のジグリシ ジルエ・テルとの共重合体 €6 % と信じられる)	
40 名ポリ酢酸ピニル	80
カルポキシル基がなく、60.50 スチレンに裕解されている ⁽²⁾	
スチレン	40
カナダタルク 平均粒子長さ 003 mm	200
スソライト(Suzorite)雲母 (phlogopite) 平均粒子長さ 0.03 mm	140
ターシャリ ブチル ペンゾエート	6
スチレン中 パラペンゾキノン の鈴和裕液(蔡止剤)	0.6
ジアルキル ホスフェ - ド ⁽⁸⁾ (<u></u> 監型剤)	3.0

- (1) Dow XD 9013.02
- (2) Union Carbide LP 90
- (S) Zelac NE du Pont

<u>実施例 6</u>

実験室で物性を決定するため、一連の5個の

処方が準備された。これら処方は板状構造の 充切材型と型が変化せしめられた以外は、実 施例1と同じ材料を含有していた。

t.

	* A #	<u> %</u> _	B/	<u>%</u>	* C #	96	·D/	%	·E"	%_
Dew 9013.02	100	20.47	100	3 0.0 8	100	40.08	100	34.54	100	23.01
Union Cartide LP-90	40	8.19	40	12.03	40	16.0	40	13.82	40	9.21
スチレン	15	3.07	15	4.51	15	6.01	15	5.18	15	3.45
T-B-PB	3	.61	3	-90	3	1.20	3	1.04	3	.69
60 12 Zelec Ne スチレン(50/50)	1.5	-31	1.5	.45	1.5	.60	1.5	.52	1.5	.35
カナダ タルク #5	329	67.3	-		-		-		175	40.28
カナダ タルク 🛊 505	-		173	52.03	-		70	24.18	100	23.01
Suzolite (要母)	-		-		90	3 6.07	60	20.73	-	
숨 計	488.5		332.5		249.5		289.5	ı	434.5	

処方、B'が最良の接着性をもつことが、予備的な評価の後に決定された。 処方、A',、O',、D'及び、B'は許容できない接着性をもつていた。 処方、D'及び、B'は、A'と、C'よりも良好な接着性をもつが、、B'ほど 良好ではない。

5

	下	13	H	`	処	方	•	B "	Ø	処	理	Ø	バ	ラ	×	-	夕	-	ځ	試験	
拮	果	て	ぁ	る	_																

成形温度	146 - 149 °C (295 - 300 F)
SMC 硬化時間	2 分 一合計 3 分
衱 稅 硬化時間	1分
被獲厚さ	0.23 mm
グラベロ メター	非塗数サンブル上では決定する ことが困難 約 6 であると見られる。
鉛錐硬鸌	F
けがき X	良
クロスハツチ	段
私パネルへの接滑	恋負と被殺物は化学的結合よりもむしろ機械的な固定をもつ様に見 える。被獲物を剝ぎ取つた時基質 変面はなおびかびかした外観を有 している。

0.23 mのも 覆物は、使用可能でかつ 40 cm × 40 cm (16 インチ×16 インチ)の扁平シートを尚透当に被覆できた最小の厚さであつた。 → 5 タルクは → 505 タルクよりも多量の炭酸カルシウムを含有していた。

5 タルク (カナダ産)

典型的左化学分析	<u>%</u>
シリカ 5102	16 - 25
酸化カルシウム OaO	15 - 30
酸化アルミニウム Al20s	1 - 4
似化マグネシウム MgO	20 - 28
強 熱 液 量	15 - 20
рН	9.5 - 10.5
Mr. W. Ab. on the The day has the	_
典型的左物理的性質	
剌 煥 白 殷	84 - 89
比 重	2.80
たくき込み密度 (おントン立方フート)	76 - 80
流し込み密度(/)	49 - 57
ポンド/固体ガロン	23.32
1ポンドの嵩(ガロン)	0.0429
准嵌取	20 - 24
ヘクマン細度	1 - 2
200 メツシユ 避過を): 平均粒子長さ	99
325 メンジュ 遊過多) 0.03 🚥	98

♦ 505 タルク(カナダ監)

				`				_
典型的	化学分	₽ı	_				%	
シリカ		S10	2			38	_	41
酸化カル	シウム	0.4	2			11	_	13
酸化プル	ミニウム	M2	٥,			2	-	3
酸化マグ	ネシウム	MgO				25	_	28
敗化鉄		Pe ₂	٥,			1	-	2
強熱減	<u>2</u> 1					15	-	18
pН						9	-	10
典型的	な物理	的包	負	_			%	
乾燥白	駐					87	-	89
比 重						2.	80	
軽く打つ	ための独	废(かり	立方 :	7- h)	68	-	74
ゆるいも	対象の密	度(,)	28	-	34
ポンド/	歯体ガロ	ッン				23.	32	
1 ボンド	の嵩(ガ	ロン)			0.	042	29
油酸収						18	-	24
ヘクマ	ン細度					3.	5 —	5
200 メン	江通過:	\$):	平均	粒子包	とな	100		
3 2 5 メツ		%) ≣≀	0.03	THE .		97		

熱 伝 遊 率 ** (劈開面に対し錐直)	4.6 (R factor)
線 熱 態 張 率 ** (野開節に対し平行)	7.2×10^{-4} /F $(13 \times 10^{-4}$ /C)
平均数子模型	0.03 🗪

* J. Mater. Sci. 8, 1373 (1973)

** U.S. Bu. Mines Bulletin 647

化学的組成

Suzorite マイカフレークの化学式は
K₂MG_{4・52}Fe_{1・14}AL₅₈[S1_{5・75}AL_{2・25}O_{2c}](OH)₂F₂
その化学組成は重量で下配に示される。

組成	重量 %
S10 ₂	40.7
Al ₂ C ₃	1 5.8
MgO	20.6
K 2 0	10.0
FeO	7.8
F	2.2
Fe ₂ O ₃	1.2
H , 0	1.0
Bac	0.5

Suzorite マイカフレークの性状

	Survitue 1 1 /2	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
性.	状	舒
色 相		とはく色 一褐色
形状		巻いフレーク
粒子の公	你寸法	20 ミクマン乃至 0.25 インチ (0.64 <i>cm</i>), 等 設による
粒子の)	9 2	0.5 乃至 10 ミクロン 等 級 に よ る
破魔 (=	÷ - ス)	2.5 乃至 3.0
比 藍		2.9
屈折率		1.598
pH(水性	懸後散)	7.5
水溶解	と	举 実 上 不 卷
俊かの又(最高温度	は分解のない	2372 F (1300°C)
湖比重(スコツトポリユメーター)	n a fr is is deferred to
製造	₹	9 to 17 ポンド/ゾフラフート (0.14 to 0.27 g/cd)
翰 送 印	₹•	20 to 35 ポント/ <u>ソン</u> カフート (0.32 to 0.56 <i>9/c</i> mi)
粒子の	中味	-325 メツシユ 追選 ASTM D-607-42
弹性率		25×10^4 psi (172 MPs)
引つ張り、	強さ)*	$125 \times 10^{3} \text{ psi} (862 \text{ MPa})$

Na 20 披的 TiO₂ " Or 2O₅ "

実施例 6 の処方*B*を使用してつくつたパ*ルは、下数りしたものとしないものの両方で三強の自動取仕上げで仕上げられた。そして仕上げ並布に対するそれぞれの自動取の仕様に対して試験された。

ゼネラルモ - タ - ス(GM)

- 1) パネルの 1 像 は シャウィンー ウィリアムスプレーン (Sherwin Williams Flane) E 67 BE 7で下鉛りされ、 82℃ (180 下) で 30分間銀付けされた。
 - 2) 1 個のパネルは下蓋りがされなかつた。

上記パネル(1及び2)の両方は PPG 871-571 でシールされ、次いでデニボンの 926-97686 白 色ラッカーで重ね競りで仕上げ強りされた。パネ ルは次に 82°C (180 下)で 10 分限予保鍵付けさ れた。新いて 162°C (325 下)で 30 分削リフロ

盘

9

オか

影影を行つた人は、本発明の勧發物は先行技術の三成分被職性ど良好でたとの意見であつた。

仕上げ強りと余型被制物界面投資の破損。

させられた。

クライスラ - (Chrysler)

- 3) 1 他のパネルはシャウインーウイリアムス プレーン ± 67 BB 7 で下触りされ、 82 ℃ (180 下)で 10 分階銀付けされた。
- 4) も 5 1 階のパネルは下蓋りされなかつた。 上記パネル (3 及び4) の両方は、次でセラニ - ズ (Celanese) 64-1170 HEA エナメルで仕上 げ欲りされ、121 ℃ (250 F) で 30 分限契付け された。

7 t - 1 (Ford)

- 5) 1 他のパネルはモービルトーブ (Mobil Taupe) ESBール 6Jー 119 B で下転りされ 163 ℃ (325 下) で 30 分陶銀付けされた。
- 6) も 5 1 傷のパネルは下致りされなかつた。 上配パネル(5 と 6) の両方は次にフォード (Ford) M 50 J NAD エナメルで仕上け益りされ、 135 °C (275 下)で 16 分 N 統付けされた。

すべてのパネルはそれぞれの仕様に対して試験 された。試験の結果は下に設示する。

			;	-	,	
₩ĸ	0 X	N O	Ohry.	Chry.	Pord	Pord
被除者	合格	合格	不合格	合	不合格	4 0
クチベロオメーター (0 F、70 ps1)	8 (金格)	6(不合格)	ŀ	ŧ	•	9
	4 0 ₹ 2	4 ₽	1	ı	i	1
後 度 (250 時間、 100下、100多相対激度)	1	1	不合格*	4 □	I	1
水 後 選 (240時間、90.P)	1	ı	1	i	⇔	不合格。
ゼードナー 稿 職 (80 インチーサンド)	1	1	存	4 ₽	I	I
塩重光 (250時間)	j	ı	存	\$ \$	ı	I